

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 875 536 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
04.11.1998 Patentblatt 1998/45

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>: C08L 83/04

(21) Anmeldenummer: 98107410.7

(22) Anmeldetag: 23.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 02.05.1997 DE 19718521

(71) Anmelder:  
GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG  
40699 Erkrath (DE)

(72) Erfinder:  
• Pesch, Klaus-Dieter  
51371 Leverkusen (DE)  
• Rist, Stefan  
51381 Leverkusen (DE)  
• Steinberger, Helmut, Dr.  
51375 Leverkusen (DE)  
• Wrobel, Dieter, Dr.  
51375 Leverkusen (DE)

(54) **Additionsvernetzende Siliconkautschukmischungen, ein Verfahren zu deren Herstellung, Verfahren zur Herstellung von Verbund-Formteilen und deren Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft additionsvernetzende Siliconkautschuke oder ein Verfahren zu deren Herstellung, Verfahren zur Herstellung von Verbund-Formteilen und deren Verwendung.

0 875 536 A2

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft additionsvernetzende Siliconkautschuke, ein Verfahren zu deren Herstellung, Verfahren zur Herstellung von Verbund-Formteilen und deren Verwendung.

Die erfindungsgemäßen additionsvernetzenden Siliconkautschukmischungen zeichnen sich durch eine gute Haftung auf Substraten und eine verbesserte Reaktivität aus.

Es ist bekannt, die Haftung von additionsvernetzenden Siliconelastomeren auf verschiedenen Substraten durch ein oder mehrere Additive zu verbessern, die der unvernetzten Siliconkautschukmischung zugesetzt werden. In US-A 4.087.585 wird z.B. durch den Zusatz von 2 Additiven, einem kurzkettingen Polysiloxan mit mindestens einer SiOH-Gruppe und einem Silan mit mindestens einer Epoxygruppe und einer Sie gebundenen Alkoxygruppe, eine gute Haftung auf Aluminium erreicht. In EP-A 326 712 wird eine verbesserte Haftung auf verschiedenen Kunststoffen mittels einer Mischung oder einem Reaktionsprodukt aus (a) einer siliciumfreien Verbindung mit mindestens einer alkoholischen OH-Gruppe und mindestens einer Alkylengruppe und (b) einem Organosilan mit mindestens einer Alkoxygruppe und mindestens einer Epoxygruppe erreicht, wobei jedoch relativ lange Reaktionszeiten (1 h) bei einer Temperatur von 120°C notwendig sind. Die langen Reaktionszeiten werden häufig durch die gleichzeitig inhibierend wirkenden Haftadditive verursacht. Gemäß EP-A 503 975 kann die Inhibition durch solche Additive auch durch die Wahl eines optimierten SiH/SiVi-Verhältnisses nur eingeschränkt verbessert werden. Die Haftung auf Aluminium als Substrat wird z.B. erst nach einer relativ langen Vulkanisationszeit von 2 h (bei 100°C gemessen) verbessert. Eine mögliche Verkürzung der Reaktionszeiten durch Temperaturerhöhung kann insbesondere bei vielen Kunststoffsubstraten wegen der fehlenden Temperaturbeständigkeit nicht vorgenommen werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von additionsvernetzenden Siliconkautschukmischungen mit einer guten Haftung auf Substraten, die die bisherigen Nachteile, wie eine geringe Reaktivität oder eine Vielzahl von Zusatzkomponenten, nicht aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß additionsvernetzende Mischungen, die neben den üblichen Bestandteilen mindestens ein Hydrogensiloxan mit mindestens 20 SiH-Gruppen und ein Alkoxysilan oder Alkoxysiloxan mit mindestens einer Epoxygruppe und gegebenenfalls ein Peroxid aufweisen, diese Aufgabe lösen.

Gegenstand der Erfindung sind daher additionsvernetzende Siliconkautschukmischungen, bestehend im wesentlichen aus

(a) 100 Teilen mindestens eines alkenylgruppenhaltigen linearen oder verzweigten Organopolysiloxans mit mindestens 2 Alkenylgruppen mit einer Viskosität von 0,01 bis 30.000 Pas,

(b) mindestens einem Hydrogensiloxan mit mindestens 20 SiH-Funktionen pro Molekül in einer Menge, so daß das molare Verhältnis der SiH-Gruppen zu der Gesamtmenge an Si-gebundenen Alkenylgruppen mindestens 1,5 beträgt,

(c) mindestens einem Pt- oder Rh-Katalysator und gegebenenfalls einem Inhibitor,

(d) 0,1 bis 10 Teilen mindestens eines Alkoxysilans mit mindestens einer Epoxygruppe und/oder Alkoxysiloxans mit mindestens einer Epoxygruppe, und gegebenenfalls

(e) 0 bis 200, vorzugsweise 5 bis 200 Teilen mindestens eines, gegebenenfalls oberflächlich modifizierten Füllstoffs und gegebenenfalls

(f) weiteren Hilfsstoffen, wie z.B. Phenylsiliconöle für selbstschmierende Mischungen oder Farbpasten, wie z.B. 10 bis 70 Gew.-% Pigmente enthaltende Siliconöle sowie

g) gegebenenfalls einem Peroxid.

Der Begriff Organopolysiloxane (a) im Sinne der Erfindung umfaßt alle bisher in vernetzbaren Organopolysiloxanmassen eingesetzten Polysiloxane. Vorzugsweise handelt es sich bei (a) um ein Siloxan aus Einheiten der allgemeinen Formel (I)



in denen

R<sup>1</sup> einen einwertigen aliphatischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, und

R<sup>2</sup> einen Alkenylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Vinyl, bedeutet,

a = 0, 1, 2 oder 3,

b = 0, 1 oder 2

und die Summe a+b = 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß durchschnittlich mindestens 2 Reste R<sup>2</sup> pro Molekül vorliegen. Vorzugsweise ist (a) dimethylvinylsiloxyendgestoppt.

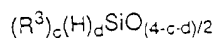
Die Angaben in Teilen beziehen sich dabei immer auf Gewichtsteile.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane (a) Viskositäten von 0,01 bis 200 Pas, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 200 Pas auf

Die Viskositäten werden gemäß DIN 53 019 bei 20°C bestimmt.

Herstellungsbedingt können insbesondere bei den verzweigten Polymeren, die auch in Lösungsmitteln gelöste Festharze (Festharzanteil z.B. 10 bis 80 Gew.-%) sein können, noch bis maximal 10 Mol-% aller Si-Atome Alkoxy- oder OH-Gruppen aufweisen.

Hydrosiloxane (b) im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel (II)



(II),

in denen

R<sup>3</sup> = einwertiger aliphatischer Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl

c = 0, 1, 2 oder 3,

d = 0, 1 oder 2,

wobei die Summe c+d = 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß durchschnittlich mindestens 20 Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen.

Die Hydrosiloxane (b) besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 0,01 bis 5 Pas.

Die Hydrosiloxane (b) können zusätzlich auch Organopolysiloxane, deren Anzahl an SiH-Gruppen  $x \cdot 2 < x < 20$  beträgt, enthalten.

Katalysatoren (c) für die Vernetzungsreaktion sind vorzugsweise Pt (O)-Komplexe mit Alkenylsiloxanen als Liganden in katalytischen Mengen von 1 bis 100 ppm Pt oder Di- $\mu, \mu'$ -dichloro-di(1,5-cyclooctadien)dirhodium. Als Rh-Verbindungen sind ebenfalls die in J. Appl. Polym. Sci 30, 1837-1846 (1985) beschriebenen Verbindungen einsetzbar. Die

Mengen an Rh-Katalysator betragen ebenfalls vorzugsweise 1 bis 100 ppm. Inhibitoren im Sinne der Erfindung sind alle gängigen Verbindungen, die bisher für diesen Zweck eingesetzt wurden, wie z.B. Alkylol oder Vinylsiloxane. Beispiele für solche bevorzugten Inhibitoren sind z.B. 1,3-Divinyl-tetramethyldisiloxan, 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 2-Methylbutinol (2) oder 1-Ethynylcyclohexanol in Mengen von 50 bis 10.000 ppm.

Als Alkoxysilane oder Alkoxysiloxane, die mindestens eine Epoxygruppe aufweisen (d), sind solche bevorzugt, die in der Alkoxyfunktion maximal 5 C-Atome aufweisen.

Besonders bevorzugt sind Mono(epoxyorgano)trialkoxysilane, wie z.B. Glycidoxypropyltrimethoxysilan und Siloxane wie sie in der EP-A 691 364 beschrieben werden, in Mengen von 0,1 bis 10 Teilen, bezogen auf die Summe aller Komponenten.

Füllstoffe (e) im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise verstärkende Füllstoffe, wie z.B. pyrogene oder gefällte Kieselsäure mit BET-Oberflächen zwischen 50 und 400 m<sup>2</sup>/g, die auch oberflächlich behandelt sein können, in Mengen von vorzugsweise 10 bis 50 Teilen, und/oder Extender-Füllstoffe, wie z.B. Quarzmehl, Diatomeenerden.

Die Oberflächenbehandlung der Füllstoffe kann auch in situ durch den Zusatz von Silazanen, wie Hexamethyldisilazan und/oder Divinyldimethylsilazan sowie Vinylalkoxysilanen, wie z.B. Vinyltrimethoxysilan, und Wasser oder anderen gängigen Füllstoffbeladungsmitteln, wie z.B. Alkoxysilanen oder Siloxandiolen, erfolgen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Mischung weitere Hilfsstoffe (f), wie z.B. Phenylsilicone, die selbstschmierende Vulkanisate liefern, wie z.B. Copolymere aus Dimethylsiloxyl- und Diphenylsiloxyl- oder Methylphenylsiloxylgruppen sowie Polysiloxane mit Methylphenylsiloxylgruppen mit einer Viskosität von vor-

zugsweise 0,1 - 10 Pas oder Farbpasten. Die Menge an Hilfsstoffen beträgt vorzugsweise 0 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%-Teile.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße Siliconkautschukmischung zusätzlich mindestens ein Peroxid (g) in Mengen von 0,1 bis 2 Teilen, bezogen auf die Gesamtmischung.

Als Peroxide (g) sind Aroylperoxide, wie z.B. 2,4-Dichlorbenzoylperoxid und 4-Methylbenzoylperoxid, bevorzugt. Die Menge an Peroxid beträgt vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%.

Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen additionsvernetzenden Siliconkautschukmischungen, wonach mindestens ein Organopolysiloxan (a) mit mindestens einem Füllstoff (e), der gegebenenfalls hydrophobiert sein kann, vermischt wird und dieses anschließend mit weiterem Organopolysiloxan (a) und Hydrogensiloxan (b), dem Katalysator (c) dem Alkoxysilan oder Alkoxysiloxan (d) und gegebenenfalls dem Peroxid (g) und den Hilfsstoffen (f) vermischt wird.

Das Vermischen erfolgt dabei vorzugsweise mit für hochviskose Materialien geeigneten Mischern, wie z.B. Knetern, Dissolver oder Planetenmischer.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Füllstoff hydrophobiert, wobei die Hydrophobierung vorzugsweise in situ erfolgt.

Bei der in situ Hydrophobierung werden vorzugsweise Organopolysiloxan (a), Füllstoff (e) und das Hydrophobierungsmittel, vorzugsweise Hexamethyldisilazan und/oder Divinyltetramethyldisilazan, vorzugsweise bei Temperaturen von 90-100°C mindestens 20 Minuten in einem für hochviskose Materialien geeigneten Mischaggregat, wie z.B. einem Knetern, Dissolver oder Planetenmischer, gerührt und anschließend bei T = 150-160°C von überschüssigen Beladungsmitteln und Wasser zunächst bei Normaldruck und dann im Vakuum bei einem Druck von 100 bis 20 mbar befreit. Die weiteren Komponenten (a), (b), (c), (d) und gegebenenfalls (f) und (g) werden anschließend über 10 bis 30 Minuten eingemischt. Die Mischung wird anschließend auf das gewünschte Substrat aufgebracht und vernetzt.

Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung von Verbund-Formteilen, insbesondere aus Kunststoffen, Glas oder Metallen, aus mindestens einer erfindungsgemäßen additionsvernetzenden Siliconkautschukmischung, wonach die additionsvernetzende Siliconkautschukmischung in 2 Teilmischungen aufgeteilt wird, von denen die 1. mindestens ein Organopolysiloxan (a), Katalysator (c) und gegebenenfalls Füllstoffe (e) und/oder Hilfsstoffe (f) und die 2. mindestens ein Organopolysiloxan (a), mindestens ein Hydrogensiloxan (b), mindestens ein Alkoxysilan- oder Alkoxysiloxan mit mindestens einer Epoxygruppe (d) und gegebenenfalls Füllstoffe (e), Hilfsstoffe (f) und/oder Inhibitor (c) enthält, und diese erst im Spritzgießautomaten oder in einem vorgelagerten Mischkopf mit anschließendem Statikmischer zusammengeführt werden.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Verbund-Formteilen aus mindestens einer erfindungsgemäßen additionsvernetzenden Siliconkautschukmischung, wonach die additionsvernetzende Siliconkautschukmischung in 3 Teilmischungen aufgeteilt wird, von denen die 1. mindestens ein Organopolysiloxan (a), Katalysator (c) und gegebenenfalls Füllstoffe (e) und/oder Hilfsstoffe (f) und die 2. mindestens ein Organopolysiloxan (a), mindestens ein Hydrogensiloxan (b), sofern nicht in 3. enthalten, und gegebenenfalls Füllstoffe (e), Hilfsstoffe (f) und/oder Inhibitor (c) und die 3. mindestens ein Alkoxysilan- oder Alkoxysiloxan mit mindestens einer Epoxygruppe (d) und gegebenenfalls Hydrogensiloxan (b), sofern nicht in 2. enthalten, sowie mindestens ein Organopolysiloxan (a) und Füllstoffe (e) enthält, und diese erst im Spritzgießautomaten oder in einem vorgelagerten Mischkopf mit anschließendem Statikmischer zusammengeführt werden.

Für die erfindungsgemäßen Verfahren sind alle gängigen Spritzgießautomaten einsetzbar.

Die Mengenverhältnisse der eingesetzten Komponenten entsprechen vorzugsweise denen, die für die erfindungsgemäßen Siliconkautschukmischungen beschrieben wurden.

Gegenstand der Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen additionsvernetzenden Siliconkautschukmischung zur Herstellung von Verbund-Formteilen.

Die nachfolgenden Beispiele, in denen alle Teile Gewichtsteile bedeuten, erläutern die Erfindung ohne dabei jedoch beschränkend zu wirken.

Die Haftung der ausgehärteten Siliconkautschukmischungen auf verschiedenen Substraten wird in Anlehnung an DIN 53 289 (Rollenschälversuch) mit jeweils 2 Probekörpern bei einer Zuggeschwindigkeit von 100 mm/min geprüft.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne dabei auf diese beschränkt zu sein.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

In einem Knetern wurden 54 Teile dimethylvinylsiloxyendgestopptes Polydimethylsiloxan (a.1) mit einer Viskosität von 65 Pas und 28 Teile dimethylvinylsiloxyendgestopptes Polydimethylsiloxan (a.2) mit einer Viskosität von 10 Pas mit 9 Teilen Hexamethyldisilazan, 0,2 Teilen Divinyltetramethyldivinylsilazan und 3 Teile Wasser gemischt, anschließend mit 35 Teilen pyrogener Kieselsäure (e) mit einer BET-Oberfläche von 300 m<sup>2</sup>/g vermischt, auf ca. 100°C erwärmt, ca.

1 h gerührt und danach bei 150 bis 160°C von Wasser und überschüssigen Beladungsmittelresten befreit (zum Schluß im Vakuum bei  $p = 20$  mbar) und anschließend mit 18 Teilen (a.2) und 2 Teilen eines dimethylvinylsiloxyendgestoppten Polydimethylsiloxan (a.3) mit methylvinylsiloxygruppen mit einem Vinylgehalt von 2 mmol/g und einer Viskosität von 0,2 Pas verdünnt. Nach dem Erkalten wurde die Mischung mit 0,001 Teilen einer Pt-Komplexverbindung mit Alkenylsiloxan als Liganden in c) Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan (Pt-Gehalt: 15 Gew.-%) und 0,85 Teilen Ethinylcyclohexanol als Inhibitor vermischt und mit den in Tabelle 1 angeführten weiteren Komponenten in den dort aufgeführten Mengen versetzt und mit einem eingelegten 3 mm dicken Kunststoffplättchen aus Polyamid (PA 6.6) in einer ca. 6 mm dicken Form 10 Minuten bei 175°C vulkanisiert.

Tabelle 1

Versuchs-Nr.	Mengen an					$t_{60}^*$ (110°C)	Haftung** [N/mm]	SiH*** SiVi
	I	II	III	IV	V			
1V	2,9	-	3,2	-	-	2,3 min	<0,5	2,0
2V	2,9	-	3,2	2,9	-		<0,5	6,9
3	2,9	-	-	-	4,0		3-4	7,0
4	2,9	2,9	3,2	-	-		1-2	4,6
5	2,9	-	3,2	-	2,9	1,5 min	3-4	7,1

\* Vulkametermessung mit Monsanto-Rheometer MDR 2000, Zeit bis zur 60 %igen Aushärtung; V = Vergleich.

\*\* Die Haftung wurde gemäß DIN 53 289 (Rollenschalversuch) an jeweils 2 Probekörpern bei einer Zugschwindigkeit von 100 mm/min geprüft.

\*\*\* SiH/SiVinyl ist das Verhältnis von SiH zu an Si gebundenem Vinyl.

In der Tabelle wurden folgende Abkürzungen verwendet:

I verzweigtes epoxyfunktionelles Siloxan (d) nach EP-A 691 364 (Addukt aus Beispiel 4)

II lineares Polydimethylsiloxan mit einem mittleren Gehalt von 20 Methylhydrogensiloxygruppen und einem SiH-Gehalt von 7,6 mmol/g (b)

III lineares Polydimethylsiloxan mit einem mittleren Gehalt von 15 Methylhydrogensiloxygruppen und einem SiH-Gehalt von 5,4 mmol/g (b)

IV lineares Polydimethylsiloxan mit einem mittleren Gehalt von 15 Methylhydrogensiloxygruppen und einem SiH-Gehalt von 14,5 mmol/g (b)

V lineares Polydimethylsiloxan mit einem mittleren Gehalt von 30 Methylhydrogensiloxygruppen und einem SiH-Gehalt von 15 mmol/g (b).

## Beispiel 2

In einem Knetter wurden 47 Teile Polymer (a.1) und 24 Teile Polymer (a.2) mit 9 Teilen Hexamethyldisilazan, 0,4 Teilen Divinyltetramethyldivinylsilazan und 3 Teilen Wasser gemischt und anschließend mit 36 Teilen pyrogener Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 300 m<sup>2</sup>/g vermischt und auf ca. 100°C erwärmt, ca. 1 h gerührt und danach bei 150 bis 160°C von Wasser und überschüssigen Beladungsmittelresten befreit (zum Schluß im Vakuum bei  $p = 20$  mbar) und anschließend mit 25 Teilen Polymer (a.2) und 1,3 Teilen Polymer (a.3) verdünnt. Nach dem Erkalten wurde die Mischung mit 1,4 Teilen eines Phenylsiliconöls (f) mit einem Brechungsindex von 1,5 und einer Viskosität von 0,3 Pas, 0,001 Teilen der Komplexverbindung (c) aus Beispiel 1 in Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan (Pt-Gehalt: 15 Gew.-%), 0,83 Teilen Ethinylcyclohexanol als Inhibitor (c) vermischt und mit in Tabelle 2 aufgeführten weiteren Komponenten in den dort angegebenen Mengen versetzt und mit einem eingelegten 3 mm dicken Kunststoffplättchen in einer ca. 6 mm dicken Form 20 Minuten bei 135°C vulkanisiert.

Tabelle 2

Versuchs-Nr.	Menge an			
	VI	V	VII	Haftung
6V	2,1	2,2		<0,5 N
7V	2,1	-	0,6	≤0,5 N
8	2,1	2,2	0,6	3-4 N
V = Vergleich				

In der Tabelle wurden folgende Abkürzungen verwendet:

VI lineares Polydimethylsiloxan mit einem mittleren Gehalt von 18 Methylhydrogensiloxygruppen und einem SiH-Gehalt von 7,0 mmol/g (b)

VII Glycidoxypropyltrimethoxysilan (d)

### Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

In einem Knetter wurden 54 Teile Polymer (a.1) und 28 Teile Polymer (a.2) mit 9 Teilen Hexamethyldisilazan, 0,2 Teilen Divinyltetramethyldivinyldisilazan und 3 Teile Wasser gemischt und anschließend mit 35 Teilen pyrogener Kieselsäure (e) mit einer BET-Oberfläche von 300 m<sup>2</sup>/g vermischt, auf ca. 100°C erwärmt, ca. 1 h gerührt und danach bei 150 bis 160°C von Wasser und überschüssigen Beladungsmittelresten befreit (zum Schluß im Vakuum bei p = 20 mbar) und anschließend mit 18 Teilen Polymer (a.2) verdünnt. Nach dem Erkalten wurde die Mischung in 2 Komponenten aufgeteilt. Die eine Komponente wurde mit 2 Teilen Polymer (a.3) und 0,001 Teile der Pt-Verbindung aus Beispiel 1 (c) vermischt und in einem 20 l Hobbock abgefüllt. Die 2. Komponente wurde mit 3,2 Teilen (III) (b) und 0,83 Teilen Ethinylcyclohexanol als Inhibitor vermischt und ebenfalls in einem 20 l Hobbock abgefüllt.

Die beiden Komponenten wurden in einer 2-Komponenten-Dosieranlage zusammen mit 1 Vol-% einer Paste (M), einer Mischung aus 60 Gew.-% der 2. Komponente + 30 Gew.-% (V) + 10 Gew.-% (VII), über einen Mischkopf mit anschließendem Statikmischer auf einem Spritzgießautomaten in ein Werkzeug mit einem eingelegten Thermoplastteil aus Polyamid (PA 6.6) sowie Polybutylenterephthalat (PBT) mit und ohne Glasfaser eingespritzt und bei einer Formtemperatur von 160°C in 95 s ausgehärtet.

Die ausgehärtete Siliconkautschukmischung haftete sehr gut auf den unbehandelten Kunststoffen (Kohäsionsbruch).

Ein Vergleichsversuch ohne Paste (M) ergab keine Haftung.

### Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Beispiel 4 belegt die gute Haftung auch bei relativ schneller Vulkanisation bei niedriger Temperatur.

Die Mischung aus Beispiel 1 (ohne Zusätze aus Tabelle 1) wurde mit 3,2 Teilen (III) und 1,4 Teilen (VII) und 1,4 Teilen (V) vermischt und auf einer Folie aus Polyamid 6.6 über 15 Minuten bei 110°C oder über 1 h bei 90°C vulkanisiert. Dabei wurde jeweils eine Haftung ≥5 N erreicht.

### Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

Eine Mischung aus den beiden Komponenten nach Beispiel 3 wurde mit den in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Zusätzen versetzt und zum Verleimen eines Bauteils aus Aluminium mit einem Kunststoff (Phenolharz), bei dem sich der elastische Klebstoff in einer Fuge des Kunststoffteils befand, verwendet.

Die Vulkanisation der Mischung wurde in 10 Minuten bei 200°C durchgeführt. Dabei wurden folgende Haftungseigenschaften festgestellt:

Zusatz	erfindungsgemäße Mischung
Paste (M)	1,4
Peroxid-Paste <sup>⊗</sup>	0,3
Haftung	Haftung (Kohäsionsbruch)

<sup>⊗</sup> 50 gew.-%ige Lösung von 2,4-Dichlorbenzoylperoxid in Siliconöl

### Patentansprüche

1. Additionsvernetzende Siliconkautschukmischungen, bestehend im wesentlichen aus

(a) 100 Teilen mindestens eines alkenylgruppenhaltigen linearen oder verzweigten Organopolysiloxans mit mindestens 2 Alkenylgruppen mit einer Viskosität von 0,01 bis 30.000 Pas,

(b) mindestens einem Hydrogensiloxan mit mindestens 20 SiH-Funktionen pro Molekül in einer Menge, so daß das molare Verhältnis aller SiH-Gruppen zu der Gesamtmenge an Si-gebundenen Alkenylgruppen mindestens 1,5 beträgt,

(c) mindestens einem Pt- oder Rh-Katalysator und gegebenenfalls einem Inhibitor,

(d) 0,1 bis 10 Teilen mindestens eines Alkoxysilans und mindestens einer Epoxygruppe und/oder Alkoxysiloxans mit mindestens einer Epoxygruppe, und gegebenenfalls

(e) 0 bis 200 Teilen mindestens eines, gegebenenfalls oberflächlich modifizierten Füllstoffs und gegebenenfalls

(f) weiteren Hilfsstoffen und/oder

(g) Peroxid.

2. Additionsvernetzende Siliconkautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Organopolysiloxan (a) ein Siloxan aus Einheiten der allgemeinen Formel (I)



in denen

$R^1$  einen einwertigen aliphatischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und

$R^2$  einen Alkenylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,

$a = 0, 1, 2$  oder  $3$ ,

$b = 0, 1$  oder  $2$

und die Summe  $a+b = 0, 1, 2$  oder  $3$  ist, mit der Maßgabe, daß durchschnittlich mindestens 2 Reste  $R^2$  pro Molekül vorliegen.

3. Additionsvernetzende Siliconkautschukmischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrogensiloxane (b) Siloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel (II)



in denen

$R^3$  = einwertiger aliphatischer Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

$c$  = 0, 1, 2 oder 3,

$d$  = 0, 1 oder 2,

wobei die Summe  $c+d$  = 0, 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, daß durchschnittlich mindestens 20 Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen.

4. Additionsvernetzende Siliconkautschukmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkoxysilan (d) Glycidooxypropyltrimethoxysilan ist.

5. Additionsvernetzende Siliconkautschukmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung als Peroxide 2,4-Dichlorbenzoylperoxid und 4-Methylperoxid enthält.

6. Verfahren zur Herstellung der additionsvernetzenden Siliconkautschukmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Organopolysiloxan (a) mit mindestens einem Füllstoff (e), der gegebenenfalls hydrophobiert sein kann, vermischt und diese Mischung anschließend mit weiterem Organopolysiloxan (a) und Hydrogensiloxan (b) dem Katalysator (c), dem Alkoxysilan oder Alkoxysiloxan (d) und gegebenenfalls den Hilfsstoffen (f) und dem Peroxid (g) vermischt wird.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbund-Formteilen aus mindestens einer additionsvernetzenden Siliconkautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die additionsvernetzende Siliconkautschukmischung in 2 Teilmischungen aufgeteilt wird, von denen die 1. mindestens ein Organopolysiloxan (a), Katalysator (c) und gegebenenfalls Füllstoffe (e) und/oder Hilfsstoffe (f) und die 2. mindestens ein Organopolysiloxan (a), mindestens ein Hydrogensiloxan (b), mindestens ein Alkoxysilan- oder Alkoxysiloxan mit mindestens einer Epoxygruppe (d) und gegebenenfalls Füllstoffe (e), Hilfsstoffe (f) und/oder Inhibitor (c) enthält, und diese erst im Spritzgießautomaten oder in einem vorgelagerten Mischkopf mit anschließendem Statikmischer zusammengeführt werden.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbund-Formteilen aus mindestens einer additionsvernetzenden Siliconkautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die additionsvernetzende Siliconkautschukmischung in 3 Teilmischungen aufgeteilt wird, von denen die 1. mindestens ein Organopolysiloxan (a), Katalysator (c) und gegebenenfalls Füllstoffe (e) und/oder Hilfsstoffe (f), die 2. mindestens ein Organopolysiloxan (a), mindestens ein Hydrogensiloxan (b), sofern nicht in 3. enthalten und gegebenenfalls Füllstoffe (e), Hilfsstoffe (f) und/oder Inhibitor (c) und die 3. mindestens ein Alkoxysilan- oder Alkoxysiloxan mit mindestens einer Epoxygruppe (d) und gegebenenfalls Hydrogensiloxan (b), sofern nicht in 2. enthalten, sowie Organopolysiloxan (a) und Füllstoffe (e) enthält, und diese erst im Spritzgießautomaten oder in einem vorgelagerten Mischkopf mit anschließendem Statikmischer zusammengeführt werden.

9. Verwendung der additionsvernetzenden Siliconkautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Verbund-Formteilen.



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 875 536 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
28.04.1999 Patentblatt 1999/17

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08L 83/04

(43) Veröffentlichungstag A2:  
04.11.1998 Patentblatt 1998/45

(21) Anmeldenummer: 98107410.7

(22) Anmeldetag: 23.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 02.05.1997 DE 19718521

(71) Anmelder:  
GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG  
40699 Erkrath (DE)

(72) Erfinder:

- Pesch, Klaus-Dieter  
51371 Leverkusen (DE)
- Rist, Stefan  
51381 Leverkusen (DE)
- Steinberger, Helmut, Dr.  
51375 Leverkusen (DE)
- Wrobel, Dieter, Dr.  
51375 Leverkusen (DE)

(54) **Additionsvernetzende Siliconkautschukmischungen, ein Verfahren zu deren Herstellung, Verfahren zur Herstellung von Verbund-Formteilen und deren Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft additionsvernetzende Siliconkautschuke oder ein Verfahren zu deren Herstellung, Verfahren zur Herstellung von Verbund-Formteilen und deren Verwendung.

0 875 536 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 10 7410

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 768 342 A (DOW CORNING) 16. April 1997 * Seite 3, Zeile 9 - Zeile 23 * * Seite 4, Zeile 10 - Zeile 54 * * Beispiele * * Ansprüche 1,11 *	1-9	C08L83/04
D,A	EP 0 503 975 A (GENERAL ELECTRIC) 16. September 1992 * Seite 2, Zeile 3 - Zeile 5 * * Seite 2, Zeile 30 - Zeile 34 * * Ansprüche 1,10,11 *	1-9	
A	EP 0 459 464 A (DOW CORNING) 4. Dezember 1991 * Beispiel 1 *	1,3,5,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
BERLIN		9. März 1999	
Kategorie der genannten Dokumente		Prüfer	
X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O mündliche Offenbarung P Zwischenliteratur		T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D in der Anmeldung angeführtes Dokument L aus anderen Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 98 10 7410

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-03-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 768342	A	16-04-1997	US 5595826 A	21-01-1997
			DE 69600968 D	17-12-1998
			JP 9111125 A	28-04-1997
-----				
EP 503975	A	16-09-1992	US 5164461 A	17-11-1992
			AU 654327 B	03-11-1994
			AU 1218692 A	17-09-1992
			CA 2061974 A	15-09-1992
			JP 5112769 A	07-05-1993
-----				
EP 459464	A	04-12-1991	JP 4036355 A	06-02-1992
			CA 2043576 A	01-12-1991
			DE 69118961 D	30-05-1996
			DE 69118961 T	19-09-1996
-----				

EPO FORW F0461